

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 17/06, 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/04162 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. März 1993 (04.03.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01831 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1992 (11.08.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 27 323.0 20. August 1991 (20.08.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BAUER, Volker [DE/DE]; Ziegeleiweg 34, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstraße 20, D-4019 Monheim (DE). KRAEPLIN, Peter [DE/DE]; Baumschulenweg 25, D-3280 Genthin (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettesfeld 25, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRODUCING GRANULAR SURFACTANT MATERIAL (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGRANULATEN (57) Abstract <p>The aim of the invention is to provide a method of producing free-flowing high-density granular surfactant material, the amount of liquid non-surfactant in the material not being a critical parameter in the production process. This aim is achieved by granulating and simultaneously drying a surfactant preparation containing a liquid non-surfactant component and which, at normal pressures and at temperatures between 20 and 40 °C, is in liquid to paste form. Optionally, the granulation and simultaneous drying can be carried out with the addition of an inorganic or organic solid. The granular surfactant material obtained by the method proposed has a bulk density of at least 500 g/l, preferably 550-1000 g/l.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Es sollte ein Verfahren zur Herstellung schwerer, rieselfähiger Tensidgranulate bereitgestellt werden, bei dem der Gehalt an einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente keinen kritischen Verfahrensparameter darstellt. Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Granulierung und gleichzeitige Trocknung einer Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist und unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gelöst. Gewünschtenfalls kann die Granulierung und gleichzeitige Trocknung unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes erfolgen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate weisen ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise von 550 bis 1000 g/l auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

"Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überführung flüssiger bis pastöser Zubereitungsformen wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen in lagerstabile und staubfreie Granulate mit erhöhtem Schüttgewicht.

Die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Tensidpulvern, insbesondere von Aniontensiden auf der Basis von Fettalkylsulfaten (FAS) und Alkylbenzolsulfonaten (ABS), ist heute gesicherter Stand des technischen Wissens. Die entsprechenden Tensidsalze fallen dabei in wäßrigen Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur eine pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei bei Raumtemperatur die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstanz eingeschränkt ist oder verlorenggeht, so daß bei der Lagerung und bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Mischungen, beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung zu stellen. Tatsächlich gelingt es auch, durch die konventionelle Trocknungstechnik, insbesondere im Sprühturm, rieselfähige Tensidpulver, beispielsweise rieselfähige FAS-Pulver, zu gewinnen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, die insbesondere die Wirtschaftlichkeit des großtechnischen Einsatzes der so gewonnenen Pulver, insbesondere solcher FAS-Pulver in Frage stellen. Über den Turm getrocknetes FAS-Pulver beispielsweise zeigt ein sehr geringes Schüttgewicht, so daß bei der Verpackung und dem Vertrieb dieser Pulver unrentable Verhältnisse auftreten oder diese Pulver durch Granulation zu schwereren Granulaten kompaktiert werden müssen. Aber auch schon bei der Herstellung der Turmpulver können sicherheitstechnische Bedenken eine derart stark einschränkende Fahrweise der Turmtrocknung erforderlich machen, daß hier praktische Schwierigkeiten auftreten. So lassen sicherheitstechnische Untersuchungen an Turmpulver auf Basis FAS mit 20 Gew.-% oder höheren Gehalten an Aktivsubstanz erkennen, daß die Zerstäubungstechnik derartiger Formulierungen nur sehr eingeschränkt möglich ist und beispielsweise Turmeintrittstemperaturen

...

- 2 -

unterhalb 200 °C erfordert. Ein weiterer Nachteil der Sprühtrocknungstechnik besteht darin, daß im Turm Anbackungen auftreten können, die zu braunen Verfärbungen des Pulvers führen.

Vergleichbare oder andere Schwierigkeiten treten bei der Umwandlung wäßriger, insbesondere pastenförmiger Zubereitungsformen zahlreicher anderer wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen zu lagerbeständigen Feststoffen auf. Als weitere Beispiele für anionaktive fettchemische Tensidverbindungen sind die bekannten Sulfofettsäuremethylester (Fettsäuremethylestersulfonate, MES) zu nennen, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Durch die Esterspaltung entstehen aus ihnen die entsprechenden Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze, denen ebenso wie Mischungen aus Di-Salzen und Sulfofettsäuremethylester-Mono-Salzen wichtige wasch- und reinigungstechnische Eigenschaften zukommen. Aber auch in anderen Tensidklassen treten vergleichbare Probleme beim Versuch der Trockendarstellung der entsprechenden tensidischen Rohstoffe auf. Verwiesen sei hier auf wasch- und reinigungsaktive Alkylglykosidverbindungen. Zur Gewinnung hellfarbiger Reaktionsprodukte ist bei ihrer Synthese in der Regel eine abschließende Bleiche, beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erforderlich, so daß auch hier die heutige Technologie zur wäßrigen Pastenform führt. Solche wäßrigen Alkylglykosid-Pasten (APG-Pasten) sind beispielsweise durch Hydrolyse oder mikrobielle Verunreinigungen stärker gefährdet als entsprechende Trockenprodukte. Auch hier bereitet eine einfache Trocknung nach bisher üblichen Technologien beträchtliche Schwierigkeiten. Schließlich kann aber auch schon die Trocknung einer wäßrigen Paste der Alkalisalze waschaktiver Seifen und/oder von ABS-Pasten beträchtliche Probleme mit sich bringen.

Eine Alternative zur Sprühtrocknung tensidischer Pasten stellt die Granulierung dar. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 403 148 ein Verfahren zur Herstellung von FAS-Granulaten, die in kaltem Wasser dispergierbar sind. Dabei wird eine hochkonzentrierte wäßrige FAS-Paste, die weniger als 14 Gew.-% Wasser und weniger als 20 Gew.-% weitere Zusätze

...

- 3 -

enthält, bei Temperaturen zwischen 10 und 45 °C solange mechanisch bearbeitet, bis Granulate entstehen. Auf diese Weise werden zwar FAS-Granulate erhalten, die bereits bei Waschttemperaturen zwischen 4 und 30 °C dispergiert werden; die einzuhaltende Verfahrenstemperatur und der relativ geringe maximale Wassergehalt der Tensidpaste stellen jedoch kritische Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 112 ist ein Verfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten bekannt, wobei die Neutralisierung der Aniontenside in Säureform zu einer Paste mit maximal 12 Gew.-% Wasser unter Zugabe von Hilfsstoffen wie Polyethylenglykolen, ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen, welche einen Schmelzpunkt oberhalb 48 °C aufweisen, und die Granulierung in einem schnellaufenden Mischer erfolgt. Wiederum stellt die einzuhaltende Wassermenge einen kritischen Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren erhaltenen Tensidgranulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 111 ist ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l bekannt, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, die als Flüssigkomponente Wasser enthält und zusätzlich organische Polymere und Buildersubstanzen enthalten kann, mit einem feinteiligen Feststoff versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert wird. Auch hier stellt der Wassergehalt der Tensidpaste einen kritischen Verfahrensparameter dar. Wenn der Wassergehalt der Tensid-Paste zu hoch ist, wird der Feststoff dispergiert, so daß er nicht mehr als Deagglomerierungsmittel wirken kann. Überschreitet der Feststoffgehalt andererseits einen bestimmten Wert, so besitzt die Masse nicht die für die Granulation notwendige Konsistenz.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung schwerer, rieselfähiger Tensidgranulate bereitzustellen, bei dem der Gehalt an einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente keinen kritischen Verfahrensparameter darstellt.

...

- 4 -

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l durch Granulierung einer Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, welche unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gewünschtenfalls unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß es nicht auf die Herstellung von Granulaten nur einiger weniger Tenside beschränkt ist, sondern daß nach diesem Verfahren rieselfähige Granulate von anionischen, nichtionischen, amphoteren, kationischen Tensiden und Mischungen aus diesen herstellbar sind, wobei die Zusammensetzung der Granulate vorherbestimmt werden kann. Dabei ist die Herstellung von Aniontensiden oder Niontensiden bzw. von Mischungen aus Aniontensiden und Niontensiden bevorzugt. Insbesondere besitzt das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile gegenüber dem Sprühtrocknungsverfahren, da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Granulate, die nichtionische Tenside, welche aufgrund ihres bekannten Pluming-Verhaltens durch Sprühtrocknung nicht zugänglich sind, enthalten, herstellbar sind. Außerdem treten aufgrund der vorzugsweise niedrigeren Prozeßtemperaturen und der schonenden Trocknung keine Verbräunungen der Granulate auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Tensid-Zubereitungsform, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, enthält in einer ersten Ausführungsform eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält. In einer weiteren Ausführungsform besteht die Tensid-Zubereitungsform aus mindestens zwei separaten Teilen, wovon der erste eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, ist und der zweite bzw. die folgenden Teile jeweils entweder ein oder mehrere unter Normaldruck und bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegende Tenside, welche wenigstens teilweise von den

...

- 5 -

Tensiden des ersten Teils verschieden sind, oder eine weitere Mischung aus einem oder mehreren Tensidenn, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, darstellt. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß mindestens ein Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente nicht in die genannten tensidhaltigen Teile der Tensid-Zubereitungsform eingearbeitet, sondern separat zugesetzt wird. Bei den im folgenden angegebenen und auf die Tensid-Zubereitungsform bezogenen Mengenangaben wird jedoch davon ausgegangen, daß in die Tensid-Zubereitungsform ggf. sowohl die einzelnen tensidhaltigen Teile der Tensid-Zubereitungsform als auch Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente eingerechnet werden, die separat und nicht in homogener Mischung mit Tensiden zugesetzt werden.

Die nicht-tensidische Flüssigkomponente, die einen oder mehrere Bestandteile enthalten kann, besitzt unter Normaldruck einen Siedepunkt bzw. einen Siedebereich vorzugsweise unterhalb 250 °C und insbesondere unterhalb 200 °C. Mit besonderem Vorteil enthält die nicht-tensidische Flüssigkomponente Bestandteile, die bei Normaldruck zwischen 60 und 180 °C sieden. Als gegebenenfalls vorhandener organischer Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente werden vorzugsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sekundär- und tertiär-Butanol, Pentanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin oder Mischungen aus diesen eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Anteil der als nicht-tensidische Flüssigkomponente eingesetzten mono- und/oder polyfunktionellen Alkohole 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als anorganischen Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente Wasser, gegebenenfalls zusammen mit organischen Bestandteilen wie Ethanol, 1,2-Propandiol oder Glycerin einzusetzen. Dabei beträgt der Anteil des Wassers vorzugsweise 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform. Der Anteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente insgesamt beträgt vorzugsweise 30 bis 70

...

- 6 -

Gew.-% und insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation erhältlich sind. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die durch die Esterspaltung erhältlichen α -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze hergestellt. Auch die Herstellung von Mischungen der Mono-Salze und Di-Salze mit weiteren Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonaten, ist bevorzugt.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride. Insbesondere ist jedoch die Herstellung von Tensidgranulaten, die C₁₂-C₁₈-Alkylsulfate (FAS) bzw. C₁₆-C₁₈-Alkylsulfate (TAS) allein oder zusammen mit weiteren Tensiden enthalten, bevorzugt.

...

- 7 -

Als weitere anionische Tenside, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in granularer Form herstellbar sind, sind Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Fettsäuren zu nennen. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Granulate hergestellt, die Seife in Abmischung mit weiteren Tensiden enthalten.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumsalze sowie als wasserlösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie in Form wäßriger Zubereitungen, insbesondere in Form etwa 30 bis 60 Gew.-%iger wäßriger Zubereitungen, in denen die Aniontenside bei ihrer Herstellung durch Neutralisation der entsprechenden Säuren anfallen, eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Granulate enthalten vorzugsweise nichtionische Tenside, insbesondere zusammen mit anionischen Tensiden, beispielsweise Alkylbenzolsulfonat und/oder Fettalkylsulfat. Die nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von flüssigen ethoxylierten, insbesondere primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, wie z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-

...

- 8 -

Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Weiterhin können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate als nichtionische Tenside Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist.

Der Anteil der Tenside beträgt vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere 35 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Als weitere Bestandteile enthält die Tensid-Zubereitungsform vorzugsweise Zusatzstoffe, die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. Insbesondere werden im erfindungsgemäßen Verfahren Tensid-Zubereitungen eingesetzt, die Zusatzstoffe in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, enthalten. Besonders bevorzugte Zusatzstoffe sind Farbstoffe, Schauminhibitoren, Bleichmittel und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile.

Geeignete Farbstoffe sind temperaturstabile Farbstoffe, vorzugsweise Pigmentfarbstoffe, die vorteilhafterweise in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt werden.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂-C₂₀-Alkylaminen und C₂-C₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch

...

- 9 -

Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikon und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Schauminhibitoren beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Peroxaphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Insbesondere ist es auch bevorzugt, in Tensid-Zubereitungsformen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, Wasserstoffperoxid als Bleichmittel einzusetzen. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Bleichmittel beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere beträgt der Gehalt an Wasserstoffperoxid 0,5 bis 5 Gew.-%.

Zu den Bestandteilen, welche die Löslichkeit verbessern, gehören flüssige, pastöse und feste Verbindungen, die in den übrigen Bestandteilen der Tensid-Zubereitungsform löslich oder dispergierbar sind. Vorzugsweise werden als die Löslichkeit verbessernde Bestandteile Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 20 000 und hochethoxylierte Fettalkohole mit 14 bis 80 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, insbesondere C_{12} - C_{18} -Fettalkohole mit 20 bis 60 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO oder 40 EO eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 besonders bevorzugt. Diese Polyethylenglykole werden vorteilhafterweise als separater Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente eingesetzt. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an diesen die Löslichkeit der fertigen Granulate verbessernden Bestandteilen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Die Tensid-Zubereitungsform wird gleichzeitig granuliert und getrocknet. Dabei wird unter "Trocknung" das teilweise oder vollständige Entfernen der nicht-tensidischen Flüssigkomponente verstanden. Falls gewünscht, können Restwerte an freiem, das heißt nicht-gebundenem Wasser und/oder mono-

...

- 10 -

und/oder polyfunktionellen Alkoholen vorhanden sein, solange die fertigen Granulate rieselfähig und nicht klebend sind. Vorzugsweise wird jedoch ein Gehalt an freiem Wasser von 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, nicht überschritten.

Die Herstellung der Tensidgranulate kann erfindungsgemäß in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung durchgeführt werden kann. Beispiele hierfür sind beheizbare Mischer und Granulatoren, insbesondere Granulatoren vom Typ Turbo dryer (R) (Vorrichtung der Firma Vomm, Italien). In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung jedoch vor, daß die Kombination dieser beiden Verfahrensschritte in einer batchweise oder kontinuierlich laufenden Wirbelschicht durchgeführt wird. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei kann die Tensid-Zubereitungsform bzw. können die einzelnen Teile der Tensid-Zubereitungsform gleichzeitig oder nacheinander über eine, beispielsweise über eine Düse mit mehreren Öffnungen, oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Dabei ist es auch möglich, einen Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente, welcher nicht in die Tensid-Zubereitungsform eingearbeitet wurde, gleichzeitig und separat zuzusetzen. Die Düse bzw. die Düsen und die Sprühhrichtung der zu versprühenden Produkte können beliebig angeordnet sein. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbel- luftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus

...

- 11 -

der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400 °C, insbesondere zwischen 90 und 350 °C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme der Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120 °C, vorzugsweise 65 bis 90 °C und insbesondere 70 bis 85 °C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C, insbesondere unterhalb 100 °C und mit besonderem Vorteil zwischen 70 und 85°C. Bei dem bevorzugt durchgeführten Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprühete Tensid-Zubereitungsform dient. Als Startmasse eignen sich vor allem Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solche, die auch als Feststoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können und die eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche in etwa der Korngrößenverteilung der fertigen Granulate entspricht. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als Startmasse Tensidgranulate einzusetzen, die bereits bei einem vorangegangenen Verfahrensablauf erhalten wurden.

In der Wirbelschicht verdampfen die Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente teilweise oder vollständig. Es entstehen angetrocknete bis getrocknete Keime, die mit weiteren Mengen eingebrachter Tensid-Zubereitungsform umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht dabei vor, daß die Tensid-Zubereitungsform unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird, wobei der Feststoff pneumatisch über Blasleitungen eingestäubt werden kann. Dieser Feststoff, der als Träger für die Tensid-Zubereitungsform dient, besteht dabei vorzugsweise aus Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln. Geeignete Feststoffe sind beispielsweise Tenside bzw. Tensid-Gemische, die

...

- 12 -

durch Granulierung, durch Sprühtrocknung oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und zur Erhöhung der Tensidkonzentration im fertigen Granulat recycelt werden. Insbesondere ist der Einsatz von sprühtrockneten und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulaten bevorzugt. Mit Vorteil können als Feststoffe - alternativ zur Einarbeitung in die Tensid-Zubereitungsform - auch hochethoxylierte Fettalkohole mit beispielsweise 20 bis 80 EO, vorzugsweise 20 bis 60 EO und insbesondere Talgfettalkohol mit 30 oder 40 EO, eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Feststoffe nicht-tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise ein oder mehrere Bestandteile aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, kristallinen und amorphen Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, Salzen der Citronensäure, festen Peroxybleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren und festen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2 000, insbesondere zwischen 4000 und 20 000, eingesetzt.

Vorzugsweise werden als Feststoffe feinteilige Materialien eingesetzt, die entweder bereits in diesem Zustand direkt herstellbar, käuflich erwerblich oder durch übliche Zerkleinerungsmethoden, beispielsweise durch das Mahlen mit üblichen Mühlen, in diesen feinteiligen Zustand überführt werden. Bevorzugte Feststoffe besitzen beispielsweise nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm. Insbesondere sind Feststoffe bevorzugt, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 1,0 mm bestehen. Beispiele hierfür sind Alkalicarbonate mit mehr als 90 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner oder gleich 0,5 mm und Zeolith NaA-Pulver in Waschmittelqualität, welcher zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,03 mm enthält. Mit besonderem Vorteil werden die zugesetzten Feststoffe in Mengen von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Tensid-Zubereitungsform und Feststoff, eingesetzt.

...

- 13 -

In einer weiteren Ausführungsform werden die Tensidgranulate beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Bevorzugte Tensidgranulate weisen einen Gehalt von 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 80 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 40 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden auf. Reine Tensidgranulate werden erhalten, wenn die nicht-tensidische Flüssigkomponente vollständig verdampft und das Granulat somit vollständig getrocknet wird und der gegebenenfalls zugesetzte Feststoff aus einem reinen Tensidmaterial besteht. In diesem Fall werden vorzugsweise Tensidgranulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und nun als Feststoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren dienen, gegebenenfalls auf die gewünschte Korngrößenverteilung zerkleinert und recycliciert. Der Gehalt der Granulate an Tensiden ist dabei auf jeden der gewünschten Werte einstellbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate weisen vorzugsweise ein Schüttgewicht zwischen 550 und 1000 g/l, insbesondere zwischen 550 und 850 g/l, auf und sind staubfrei, d.h. sie enthalten insbesondere keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm. Ansonsten entspricht die Korngrößenverteilung der Tensidgranulate der üblichen Korngrößenverteilung eines schweren Wasch- und Reinigungsmittels des Standes der Technik. Insbesondere besitzen die Tensidgranulate eine Korngrößenverteilung, bei der maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser oberhalb 2,5 mm und maximal 5 Gew.-%, mit besonderem Vorteil maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,1 mm aufweisen. Die Tensidgranulate zeichnen sich durch ihre Hellfarbigkeit und durch ihre Rieselfähigkeit aus. Dabei ist eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des Verklebens der erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate nicht erforderlich. Falls gewünscht, kann jedoch ein Verfahrensschritt nachgeschaltet werden, wobei die Tensidgranulate zwecks weiterer Erhöhung des Schüttgewichts in bekannter Weise mit feinteiligen Materialien, beispielsweise mit Zeolith NaA, Soda, abgepudert werden. Diese Abpuderung kann beispielsweise während eines Verrundungsschrittes durchgeführt werden. Bevorzugte Tensidgranulate besitzen jedoch schon eine derart regelmäßige, insbesondere angenähert kugelförmige Struktur, daß ein

...

- 14 -

Verrundungsschritt in der Regel nicht notwendig und daher auch nicht bevorzugt ist.

...

- 15 -

Beispiele

In den Beispielen 1 bis 10 wurde eine Tensid-Zubereitungsform, die aus einem oder mehreren separaten Teilen bestehen konnte, über eine Düse in eine Anlage zur Granuliertrocknung (AGT) der Firma Glatt, Bundesrepublik Deutschland, zusammen mit einem Feststoff granuliert und gleichzeitig getrocknet. Als Startmasse wurde jeweils ein Tensidgranulat eingesetzt, das bei einem vorangegangenen Ansatz (unter denselben Verfahrensbedingungen) gewonnen worden war und in etwa dieselbe Zusammensetzung besaß wie die fertigen Granulate der Beispiele 1 bis 10. Die Verfahrensbedingungen können der Tabelle 1 entnommen werden.

In der Tensid-Zubereitungsform wurden folgende Substanzen eingesetzt:

Sulfofon (R) T 55,	enthaltend 54 Gew.-% Talgfettalkoholsulfat und ca. 41 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
Texapon (R) LS 35,	enthaltend 34 Gew.-% C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholsulfat und ca. 64 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
Dehydol (R) LT 7,	enthaltend 99 Gew.-% C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO (Handelsprodukt des Anmelders)
Texin (R) ES 68,	enthaltend 53 Gew.-% Natriummonosalz des Talgfettsäuremethylesters, 11 Gew.-% Dinatriumsalz der Sulfotalgfettsäure und ca. 33 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
PEG 400,	Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400

Diese Teile wurden jeweils separat und gleichzeitig über eine Düse in die Wirbelschicht eingebracht.

Als Feststoffe wurden eingesetzt:

Soda,	Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht von 620 g/l (Handelsprodukt der Firma Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland)
-------	--

...

- 16 -

- Wessalith (R) P, Zeolith-Pulver (Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland)
- Trägerbead, Zeolith-Granulat, enthaltend 67 Gew.-% Zeolith (wasserfrei gerechnet), 11 Gew.-% eines polymeren Polyacrylats, 1,85 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5 EO, 2 Gew.-% Natriumsulfat und 17 Gew.-% Wasser
- Citrat, Trinatriumcitrat-EP-Pulver (Dihydrat, Handelsprodukt der Firma Jungbunzlauer, Bundesrepublik Deutschland)
- Sulfofon (R) T, Talgfettalkoholsulfat-Pulver (Handelsprodukt des Anmelders)
- B 5, gemahlenes Produkt des Beispiels 5 (Korngrößenverteilung entsprechend Sulfofon (R) T)

In allen Beispielen wurden staubfreie und nicht klebende Granulate mit hohen Tensidanteilen erhalten (siehe Tabelle 2). Der Anteil der Granulate mit einer Korngröße oberhalb 2,5 mm lag in allen Beispielen unter 5 Gew.-%.

...

Tabelle 1: Verfahrensparameter

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wirbelschicht										
- Durchmesser in mm	400	1200	1200	400	400	400	400	400	400	400
- Fläche in m ²	0,13	1,13	1,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Wirbelluftgeschwindigkeit in m/s (unter Betriebsbedingungen)	5,1	2,35	2,62	2,8	2,6	2,6	2,7	2,6	2,6	2,6
Temperaturen in °C										
- Bodenluft	100	126	175	132	137	137	150	130	160	160
- Sichterluft	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
- Wirbelluft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte	81	82	82	77	75	82	89	78	80	76
- Luftaustritt	76	76	77	73	71	75	82	70	73	71
Luftstrom in m ³ /h (unter Betriebsbedingungen)	2341	9563	10685	1300	1180	1180	1220	1180	1190	1190

Fortsetzung Tabelle 1

Luftbeladung (g H ₂ O/kg Luft)	3,8	10,8	31,2	11	12	9,3	9,0	11	14	13
Durchsatz Tensid-Zubereitung in kg/h										
Sulfofon (R) T 55	20	180	520	28	42	33	33	40	50	---
Texapon (R) LS 35	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---
Dehydol (R) LT 7	---	---	---	---	---	---	---	3	---	---
Texin (R) ES 68	---	---	---	---	---	---	---	---	---	30
PEG 400	---	---	---	---	---	3	---	---	---	---
Durchsatz Feststoff in kg/h										
Soda	12	60	370	19	---	---	5,4	---	---	---
Wessalith(R) P	---	---	---	---	---	---	13,6	---	---	---
Trägerbead	---	---	---	---	---	---	---	---	---	25
Citrat	---	---	---	---	---	---	---	---	15	---
Sulfofon (R) T	---	---	---	---	20	---	---	20	---	---
B 5	---	---	---	---	---	19	---	---	---	---
Startmasse in kg	25	120	120	20	20	20	20	20	20	20

Tabelle 2: Kenndaten der Produkte

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gesamt-Tensidgehalt in Gew.-%	45,5	66,0	45,7	47	87	83	46	80,2	56,8	29,3
Wassergehalt in Gew.-%	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	7,2*	< 1	4,8	< 1
Schüttgewicht in g/l	790	615	580	630	512	540	655	505	675	685
Siebanalyse in Gew.-%										
2,5 mm	---	---	1,9	---	---	---	---	---	---	---
1,6 mm	97,2	6,1	17,1	9,8	24,9	27,0	0,3	13,1	0,7	4,8
0,8 mm	2,8	6,2	14,0	44,4	72,8	64,0	38,1	86,0	51,3	23,0
0,6 mm	0,0	7,9	57,7	23,6	1,0	5,4	48,4	0,8	38,6	14,7
0,4 mm	---	23,7	8,4	16,4	0,6	2,8	12,0	0,1	8,6	18,7
0,2 mm	---	40,2	0,9	4,8	0,4	0,6	0,9	---	0,6	22,0
0,1 mm	---	14,0	---	1,0	0,3	0,2	0,2	---	0,2	14,3
0,05 mm	---	1,8	---	---	---	---	0,1	---	---	2,5
<0,05 mm	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

* einschließlich Wasser aus Zeolith

- 20 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l durch Granulierung einer Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Tensid-Zubereitungsform, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gewünschtenfalls unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform Tenside bzw. Tensidgemische aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, vorzugsweise Aniontenside, insbesondere Fettalkylsulfate, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Sulfofettsäuremethylester, und/oder Niotenside, insbesondere flüssige ethoxylierte Fettalkohole mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform aus mindestens zwei separaten Teilen besteht, wovon der erste Teil eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, ist und der zweite Teil bzw. die folgenden Teile jeweils entweder ein oder mehrere unter Normaldruck und bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegende Tenside, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, oder eine weitere Mischung aus einem oder mehreren Tensiden, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, darstellt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-tensidische Flüssigkomponente unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorzugsweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet.

...

- 21 -

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-tensidische Flüssigkomponente mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-tensidische Flüssigkomponente Wasser, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform Zusatzstoffe, die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Farbstoffe, Entschäumer, Bleichmittel und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile, insbesondere Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600, eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung und gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform bzw. die einzelnen Teile der Tensid-Zubereitungsform gleichzeitig oder nacheinander über eine oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht wird bzw. werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelluftgeschwindigkeit zwischen 1 und 8 m/s, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 m/s beträgt.

...

- 22 -

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht über eine Größenklassierung der Granulate erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenlufttemperatur zwischen 80 und 400 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 350 °C, die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 65 und 90 °C und insbesondere zwischen 70 und 85 °C, und die Luftaustrittstemperatur zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise unterhalb 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 85 °C liegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe Tenside bzw. Tensid-Gemische, vorzugsweise sprühtrocknete Tenside und/oder nach einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellte Tensidgranulate und/oder hochethoxylierte Fettalkohole mit 20 bis 80 Ethylenoxidgruppen, eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe nicht-tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise ein oder mehrere Bestandteile aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, kristallinen und amorphen Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith, Salzen der Citronensäure, festen Peroxybleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren und festen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2 000, insbesondere zwischen 4 000 und 20 000, eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten Feststoffe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Tensid-Zubereitungsform und Feststoff, eingesetzt werden.
17. Tensidgranulat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis

...

- 23 -

80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden enthält.

18. Tensidgranulat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 550 und 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 550 und 850 g/l aufweist.
19. Tensidgranulat nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm enthält.
20. Tensidgranulat nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es eine regelmäßige Struktur, insbesondere eine angenäherte Kugelform aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. ⁵ C11D17/06; C11D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. ⁵ C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 364 881 (HENKEL) 25 April 1990 see claims; examples	1,2,4,6, 7,15-20
P,X	WO,A,9 201 036 (HENKEL) 23 January 1992 see claims; example 1	1,2,4,6, 9,12, 15-20
A	EP,A,0 191 396 (HENKEL) 20 August 1986 see claims 1-8; examples	1,2,4, 6-9,20
A	US,A,3 915 878 (J.A. YURKO ET AL.) 28 October 1975 see examples	1,2,4, 15,20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January 1993 (20.01.93)		Date of mailing of the international search report 26 January 1993 (26.01.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9201831
SA 62961

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0364881	25-04-90	DE-A- 3835918	26-04-90
		WO-A- 9004629	03-05-90
		JP-T- 4501129	27-02-92
WO-A-9201036	23-01-92	DE-A- 4021476	09-01-92
EP-A-0191396	20-08-86	DE-A- 3504628	14-08-86
		JP-A- 61185327	19-08-86
		US-A- 4726908	23-02-88
US-A-3915878	28-10-75	AT-B- 335026	25-02-77
		AU-B- 464206	01-08-75
		AU-A- 3875972	09-08-73
		CA-A- 971071	15-07-75
		CH-A- 567569	15-10-75
		DE-A, C 2204842	24-08-72
		FR-A, B 2124523	22-09-72
		GB-A- 1369352	02-10-74
		NL-A- 7201725	11-08-72
		US-A- 3769222	30-10-73
		BE-A- 779030	30-05-72
		SE-B- 412252	25-02-80

EPO FORM P0019

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/01831

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D17/06; C11D11/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 364 881 (HENKEL) 25. April 1990 siehe Ansprüche; Beispiele	1,2,4,6, 7,15-20
P,X	WO,A,9 201 036 (HENKEL) 23. Januar 1992 siehe Ansprüche; Beispiel 1	1,2,4,6, 9,12, 15-20
A	EP,A,0 191 396 (HENKEL) 20. August 1986 siehe Ansprüche 1-8; Beispiele	1,2,4, 6-9,20
A	US,A,3 915 878 (J.A. YURKO ET AL.) 28. Oktober 1975 siehe Beispiele	1,2,4, 15,20
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHENIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
20. JANUAR 1993	26. 01. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPÄISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G.	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201831
SA 62961

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0364881	25-04-90	DE-A- 3835918	26-04-90
		WO-A- 9004629	03-05-90
		JP-T- 4501129	27-02-92
WO-A-9201036	23-01-92	DE-A- 4021476	09-01-92
EP-A-0191396	20-08-86	DE-A- 3504628	14-08-86
		JP-A- 61185327	19-08-86
		US-A- 4726908	23-02-88
US-A-3915878	28-10-75	AT-B- 335026	25-02-77
		AU-B- 464206	01-08-75
		AU-A- 3875972	09-08-73
		CA-A- 971071	15-07-75
		CH-A- 567569	15-10-75
		DE-A, C 2204842	24-08-72
		FR-A, B 2124523	22-09-72
		GB-A- 1369352	02-10-74
		NL-A- 7201725	11-08-72
		US-A- 3769222	30-10-73
		BE-A- 779030	30-05-72
		SE-B- 412252	25-02-80

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

A process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules

This invention relates to a process for converting aqueous preparations of washing- and cleaning-active surfactant compounds into storable granules.

Considerable and greatly increasing significance is attributed to the use of oleochemical surfactant compounds in detergents. On the one hand, the principal considerations in this regard are based on the fact that surfactant compounds of this type can be obtained from renewable vegetable and/or animal raw materials. On the other hand, however, crucial significance is attributed in particular to the high ecological compatibility of selected components of this type. One example of such a class of oleochemical surfactant compounds are the known fatty alcohol sulfates which are produced by sulfation of fatty alcohols of vegetable and/or animal origin predominantly containing 10 to 20 carbon atoms in the fatty alcohol molecule and subsequent neutralization to water-soluble salts, more particularly the corresponding alkali metal salts. Of particular practical significance in this regard are the sodium salts of fatty alcohol sulfates which are based on at least predominantly linear fatty alcohols or corresponding fatty alcohol mixtures containing approximately 12 to 18 carbon atoms in the fatty alcohol molecule. Tallow alcohol sulfates (TAS) with predominantly saturated C₁₆₋₁₈ residues in the fatty alcohol are already of considerable importance for the production of laundry detergents, particularly in solid form, although fatty alcohol sulfates (FAS) with a broader C chain length range also have important detergent properties. Thus, C₁₂₋₁₈ fatty alcohol sulfates containing a high percentage of the lower fatty alcohols in this range, for example based on coconut oil or

palm kernel oil, are particularly important anionic surfactants for us in detergents. There are numerous disclosures to this effect in the relevant specialist literature, cf. H. Baumann "Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet fett-chemischer Tenside" Fat Sci. Technol., 92 (1990) 49/50 and the earlier literature cited therein. Similarly, European patent application 342 917 describes detergents in which the anionic surfactants consist predominantly of C₁₂₋₁₈ alkyl sulfates.

10 The economic synthesis of light-colored FAS-based anionic surfactants is now an established part of technical knowledge. The corresponding surfactant salts are obtained in the form of aqueous preparations with water contents in the range from about 20 to 80% and, more particularly, in
15 the range from about 35 to 60%. Products of this type have a paste-like to cuttable consistency at room temperature, the flowability and pumpability of the pastes being limited or even totally lost for active substance contents of only about 50% by weight, so that considerable problems arise in
20 the subsequent processing of the pastes, particularly during their incorporation in solid mixtures, for example in solid detergents. Accordingly, there has long been a need to provide FAS-based detergent surfactants in dry, more particularly free-flowing form. It is in fact possible to produce free-flowing FAS powders by conventional
25 drying techniques, more particularly by spray drying. However, serious limitations have been discovered in this regard and, above all, call the economy of using FAS surfactants on an industrial scale into question. Tower-dried TAS powder, for example, has a very low apparent
30 density, so that unprofitable conditions prevail in the packaging and marketing of this detergent raw material. However, even at the production stage of the tower powders, questions of safety can necessitate such heavily restricted
35 operation of the tower drying process that practical

difficulties arise. Thus, safety studies of tower powders based on TAS or FAS containing 20% or more of active substance show that the spray drying of such formulations is possible on only a very limited scale and, for example,
5 requires tower entry temperatures below 200°C.

Comparable or other difficulties arise in the conversion of aqueous, more particularly paste-form, preparations of many other washing- and cleaning-active surfactant compounds into storable dry products. Further examples of
10 anionic oleochemical surfactant compounds are the known sulfofatty acid methyl esters (fatty acid methyl ester sulfonates, MES) which are obtained by α -sulfonation of the methyl esters of fatty acids of vegetable and/or animal origin predominantly containing 10 to 20 carbon atoms in
15 the fatty acid molecule and subsequent neutralization to water-soluble monosalts, more particularly the corresponding alkali metal salts. Ester cleavage thereof gives the corresponding α -sulfofatty acids or their disalts which, in the same way as mixtures of disalts and sulfofatty acid
20 methyl ester monosalts, show important intrinsic washing and cleaning properties. However, comparable problems also arise in other classes of surfactants when attempts are made to produce the corresponding surfactant raw materials in dry form, cf. washing- and cleaning-active alkyl glyco-
25 side compounds. To obtain light-colored reaction products, their synthesis generally has to be completed by a bleaching step, for example using aqueous hydrogen peroxide, so that in this case, too, modern technology leads to the aqueous paste form of the surfactant. Water-containing
30 alkyl glycoside pastes (APG pastes) are more vulnerable, for example, to hydrolysis or microbial contamination than corresponding dry products. In their case, too, simple drying by conventional methods presents considerable difficulties. Finally, however, even the drying of a
35 water-containing paste of the alkali metal salts of wash-

ing-active soaps and/or alkylbenzene sulfonates (ABS pastes) can also present considerable problems.

5 The problem addressed by the present invention was to provide a simple alternative method of processing water-containing, more particularly paste-form, surfactant preparations to dry, more particularly free-flowing and concentrated surfactant granules.

10 The present invention relates to a process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules by granulation of a mixture of a water-containing surfactant preparation and one or more water-soluble and/or water-insoluble solids, so that free-flowing granules are formed. Granules containing at least 20% by weight surfac-

15 tants are formed in this process. The production of granules containing at least 25% by weight surfactants is preferred.

The invention is described in more detail in the following with reference by way of example to the conversion of water-containing FAS pastes into free-flowing

20 granules. Taking general chemical knowledge into consideration, the measures and process parameters described in detail hereinafter may also be broadly applied to other water-containing, more particularly paste-form, surfactant preparations of the type in question.

25 The water-containing FAS mixtures preferably used are the reaction products of comparatively high water content from the sulfation and subsequent aqueous/alkaline neutralization of the particular fatty alcohol used. The mixtures in question are generally mixtures of corresponding FAS

30 types of different chain length with a preferably linear fatty alcohol radical in the C_{12-18} range mentioned. The water content of these FAS mixtures is preferably in the range from about 20 to 80% by weight and, more preferably, in the range from about 30 to 50% by weight, flowable

35 and/or pumpable water-containing FAS pastes being par-

particularly convenient to use. The working temperature (temperature of the surfactant paste) is room temperature or a moderately elevated temperature of up to at most about 60 to 70°C. Coordinating the working temperature and the water content of the surfactant paste can be useful to the extent that it guarantees safe dosability of the water-containing FAS mixture used. The granulation process is carried out as follows:

In a suitable mixer/granulator, for example in corresponding machines of the Eirich mixer, Lödige mixer (for example a Lödige ploughshare mixer) or Schugi mixer type, the aqueous FAS mixture on the one hand and water-soluble and/or water-insoluble solids on the other hand are introduced in such quantities at peripheral speeds of the mixing elements of preferably 2 to 7 m/s (ploughshare mixer) or 5 to 50 m/s (Eirich, Schugi) and, more particularly, at peripheral speeds of 15 to 40 m/s and are mixed with one another so intensively that free-flowing granules are formed. At the same time, a predetermined particle size of the granules can be established in known manner. The mixing process takes only a very short time, for example from about 0.5 to 10 minutes and, more particularly, from about 0.5 to 5 minutes (Eirich mixer, Lödige mixer), to homogenize the mixture to form the free-flowing granules. By contrast, in Schugi mixers, a residence time of 0.5 to 10 seconds is normally sufficient to obtain free-flowing granules. The ratios in which the components are mixed and, in particular, the quantities of solid added have to be coordinated with the amount of water introduced through the FAS mixture so that the homogenized mixture of water-containing surfactant preparation and added solid is able to form the free-flowing granules. Normally, more solid is required, the higher the water content of the surfactant mixture. At all events, prolonged storability of the free-flowing granules initially formed is not necessary.

According to the invention, the still moist granules are transferred immediately after granulation to the drying stage which, in the preferred embodiment, is carried out by fluidized-bed drying. In principle, however, the drying
5 step is not necessary for producing the free-flowing granules. However, drying is advantageous and therefore preferred because surfactant granules of increased surfactant content can be obtained in this way. It may be necessary, particularly in cases where surfactant mixtures
10 of low concentration - for example containing more than 50% by weight and, in particular, more than 60% by weight water - are used, to dry the granules initially formed in order to obtain the desired minimum content of 20% by weight surfactant in the granules. Drying may be continued to the
15 desired final content of unbound or even bound water in the granules.

In another preferred embodiment, undried granules are mixed in any ratio with partly or completely dried granules. "Completely dried" is understood to mean the stage
20 in which the unbound water and parts of the bound water, if any, were removed from the granules.

Fluidized bed drying is a preferred method of drying because the outer surface of the granules is rapidly dried while the granules are intensively moved and mixed with one
25 another so that unwanted agglomeration of the still moist granules is counteracted in this way.

In one particular embodiment, it is possible in the described mixing and granulation stage to produce granules with such a degree of tackiness that, basically, the
30 granules could be expected to stick together to such an extent that they could not be separated in the immediately following drying stage. Now, according to the invention, the still moist granules accumulating are powdered with a dust- or powder-form auxiliary, best immediately after
35 their formation, and the granules thus intermediately

stabilized are transferred to the drying stage. In the drying stage, the state of the free-flowing granule is rapidly established, even under mild drying conditions.

5 Drying, more particularly fluidized-bed drying, is preferably carried out at temperatures of the gas phase below 200°C and, more particularly, at temperatures in the range from about 70 to 160°C, for example at temperatures in the range from about 90 to 150°C. These temperatures apply primarily to the gas phase. In one preferred embodi-
10 ment, the final granule temperature to be established is kept at comparatively low temperatures and, for example, does not exceed 80 to 90°C and is preferably no higher than 75°C.

The solids used for partly drying the water-containing
15 surfactant preparation in the granulation stage may be corresponding ingredients of typical formulations of detergents and/or cleaning preparations, although they may even be foreign substances providing they are compatible with the application envisaged for the surfactants. In
20 general, however, the solids in question will preferably be ingredients of detergents and/or cleaning preparations. One particular advantage of the process according to the invention lies in the very considerable freedom of choice in regard to these solid mixture components. This is at-
25 tributable to the fact that the granulation process according to the invention with its - preferably following - drying stage is carried out under such comparatively mild operating conditions that unwanted secondary reactions during the granulation and/or drying step are only likely
30 to occur in special cases. General specialist knowledge may be used in this regard. Thus, particularly temperature-sensitive mixture constituents, for example of laundry detergents, such as are used for example as bleaches of the perborat type, will have relatively little significance.
35 Preference is attributed to water-soluble and/or water-

insoluble solids which can be safely mixed with the water-containing surfactant preparations under the working conditions, granulated and subsequently dried under the described working conditions. Accordingly, typical examples of suitable water-soluble solids are inorganic salts, for example soda, alkali metal silicates, more particularly waterglass powder, sodium sulfate and/or phosphate salts, such as sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate.

According to the invention, however, the water-soluble solids may even be replaced in the granulation stage by corresponding insoluble, preferably fine-particle materials. The preferred solids preferably have a particle size of less than 1 mm and, more preferably, less than 100 μm , for example not more than 30 μm . Typical examples from the field of detergents and/or cleaning preparations are additives which may be used as so-called builders for binding alkaline earth metal ions and hence for eliminating water hardness. Examples are fine-particle crystalline zeolites, more particularly sodium zeolite NaA of detergent quality, of which at least 80% preferably consists of particles smaller than 10 μm in size. Other examples of preferred solids are hydrotalcites, water-insoluble and crystalline layer silicates, abrasives, such as crushed rock, and the like.

One particular feature of the invention is the use of preferably dried and finely size-reduced granules from the production line as a solid mixture constituent for working up further quantities of the water-containing surfactant preparations. In this embodiment of the invention, the granules produced by the process according to the invention, more particularly the dried granules, are completely or partly recycled. This embodiment is described in more detail hereinafter.

So far as the particular mixing ratios to be used in

the mixing and granulation stage between the surfactants on the one hand and the solids on the other hand are concerned, it can be useful to adapt these constituents of the mixture to the corresponding demand for the components in the detergents and/or cleaning preparations to be ultimately produced. More particularly, the ratio of anionic surfactants to the fine-particle solids used, for example, in laundry detergents can provide reference points for the composition of the mixture to be granulated. The need to use various solid detergent constituents - best also in coordinated quantitative ratios - may derive from such considerations. This is generally the case when the water content of the aqueous surfactant mixture necessitates the use of such large quantities of dry solids that the quantity of this solid in the granules formed would be disproportionately large for the application envisaged. This is illustrated by the following example:

The waterglass content of laundry detergents, based on the formulation as a whole, is comparatively small, for example between 2 and 5% by weight of the formulation as a whole. By contrast, however, it may be desirable to incorporate very much larger quantities of fatty-alcohol-based anionic surfactant of the order of 20 to 30% by weight, based on the formulation of the final detergent. If an FAS surfactant mixture comparatively rich in water is used to carry out the process according to the invention, considerably larger quantities of waterglass would have to be incorporated (where waterglass powder is used as sole solid) to establish the state of a free-flowing powder in the mixing and granulation stage than would be desirable in the final detergent formulation. In this case, therefore, it is advisable to use other dry detergent constituents, for example soda and/or sodium sulfate.

If, on the other hand, the solids used are present or may at least be present in large quantities in typical

detergent formulations, the desired percentage composition of the granules according to the invention may be coupled with the proportional mixture determined in advance by the full detergent formulation. Typical examples of this are mixtures of the water-containing surfactant pastes with sodium zeolite, soda and/or sodium sulfate.

In one particularly important embodiment of the invention, the granules, preferably the dried granules, are partly or completely recycled to the mixing and granulation stage, as mentioned above. In preferred embodiment, the process may be carried out, in particular continuously, in such a way that the entire solid phase added in the mixing and granulation stage is formed from recycled material which consists of already dried granules and which therefore already contains considerable quantities, i.e. preferably more than 25% by weight, based on the dried granules used as the solid. The dried granules used as solid in the mixing and granulation stage are first size-reduced under the effect of the mixing tools. They may be recycled once or even several times, for example 2 to 8 times. The advantages of carrying out the process according to the invention in this way are quite clear: surfactant can be enriched in the granules to fixed values determined in advance. By virtue of the comparatively low melting points of important laundry surfactants, for example FAS compounds and, in particular, corresponding FAS mixtures, enrichment of the granules to an approximately 100% surfactant mass will be of secondary importance in practice. However, where the process is carried out in this way, considerably higher contents can be established in the granules than in a single passage of the water-containing mixture through the mixing and granulation zone. In the embodiment where the granules are recycled, FAS contents of at least 30% by weight and preferably at least 35% by weight can readily be established in the granules. According to the invention,

the corresponding surfactant content can be increased to at least 45% by weight or even to at least 50% by weight. A surfactant content of 30 to 75% by weight, based on the dried granules, is particularly preferred. The higher the surfactant content of the granules, the greater can be the tendency of the mixture to soften under the conditions of fluidized bed drying. Th above-mentioned powdering with solid dry mixture components, for example with dried zeolite NaA of detergent quality, can be particularly useful in this regard.

The particle size range of the granules formed and the average particle size are established in known manner by adapting the working conditions in the granulation stage. According to the invention, granules having particle sizes in the range from about 0.01 to 3 mm (sieve analysis) and, more particularly, in the range from about 0.05 to 2 mm can readily be produced. In one important embodiment of the invention, the dried granules are graded in known manner by removing unwanted fine and coarse fractions. In another important embodiment of the invention, the fractions removed can be returned to the mixing and granulation stage and used as solids even when no provision has been made to recycle the granulated and dried granules.

The physical properties of the granules may also largely be predetermined in other ways. For example, the hardness of the granules and, above all, their abrasion hardness can be modified and, for example, increased by using suitable auxiliaries. This can be done by using small quantities of polymer compounds of the type typically used in detergents and cleaning preparations. The polyacrylates and polyacrylate copolymers known as builders are mentioned by way of example in this regard and may be used, for example, with relative molecular weights in the range from 30,000 to 100,000. Auxiliaries of this type may actually be added to the mixture in the mixing and granula-

tion stage, although they may also be subsequently applied to the preformed granules before or during the drying process.

5 However, the process according to the invention may also be modified in a totally different form to facilitate the production of granules of the described type. For example, not only is it possible to use water-containing surfactants in the mixing and granulation stage, other
10 desired components of the final detergent and/or cleaning preparation may be introduced into this stage of the process at least partly in the form of water-containing material. This modification is illustrated by the following example: it is known that zeolite NaA accumulates during its production in the form of an aqueous suspension
15 (master batch) which may contain more than 50% by weight water and which is usually worked up by spray-drying into a powder-form dry product. According to the invention, the zeolite may be introduced into the mixing and granulation stage at least partly in the form of this suspension or
20 even as a partly dried product and then dried in the mixture with the surfactant and the added dry solids in the granules. An embodiment such as this can be particularly interesting when the dried granules are recycled and the proportion required as the solid is introduced into the
25 mixing and granulation stage in this way via the desired end product.

Zeolite materials of the type just mentioned and also other auxiliaries typically used in detergents and cleaning preparations are in turn capable of partly binding water.
30 Examples of auxiliaries of this type are anhydrous soda and anhydrous sodium sulfate which are capable of binding considerable quantities of water in the form of water of crystallization. One embodiment of the invention uses this ability to internally dry water for additionally drying
35 (internally drying) the granules formed in the process

according to the invention. However, the following observation has been made in this regard: if, for example, water-containing FAS pastes and water-free soda or water-free sodium sulfate are mixed and granulated in such quantitative ratios that virtually all the water introduced
5 by the FAS paste is bound by crystal binding of this water to soda or sodium sulfate, the granulation process can still be carried out, but the products formed are not entirely satisfactory. Corresponding granules of, for example, soda and FAS paste, which are solid and free-flowing at room temperature, stick together during storage,
10 particularly if they are exposed to mildly elevated temperatures in the meantime. Thus, where solids which bind water of crystallization are used, it may be preferred in one embodiment of the invention to reduce the water content
15 in the drying step to such an extent that the bound water present as water of crystallization is at least partly removed. Accordingly, the water contents of the preferred dried granules according to the invention are comparatively low. Their unbound water content is preferably below 5% by
20 weight and, more preferably, below 3% by weight, based on the dried granules. Water bound in crystal-like form or water bound in the molecular structure may be present in limited quantities in the mixture although the stability of the granules in storage is higher, the less in particular
25 the content of water of crystallization in the end product is reduced. This embodiment is of course of relatively little significance in cases where the surfactant granules are to be directly further processed. If the granules are
30 to be marketed as raw materials in this form, the considerations just discussed will be of greater significance. By contrast, granules which are to be directly further processed and which do not require drying may have a considerably higher content of free water, although it should not exceed
35 30% by weight, based on the undried granules.

The granules according to the invention may have an increased apparent density, particularly by comparison with corresponding spray-dried materials. Typical granules according to the invention normally have an apparent
5 density of at least about 350 g/l and preferably of at least about 500 g/l. Apparent densities of 600 to 800 g/l are particularly preferred.

As mentioned at the beginning, the process according to the invention may be used on a broad scale in regard to
10 the water-containing surfactant mixtures. These mixtures encompass in particular mixtures of surfactants which are present as sufficiently dimensionally stable solids at room temperature and which, particularly during their production and/or working up, are present as aqueous pastes in which
15 the surfactants are dispersed in the aqueous phase. One important example of surfactants such as these are the sulfofatty acid methyl ester monosalts and/or the so-called disalts. Even in their production on an industrial scale, the monosalts of sulfofatty acid methyl esters (MES) are
20 formed in admixture with limited quantities of disalts which are formed by partial ester cleavage with formation of the corresponding α -sulfofatty acids or their disalts. The disalt content of MES-based surfactants is typically below 50 mol-% of the anionic surfactant mixture, for
25 example of the order of up to about 30 mol-%. The teaching according to the invention is suitable for application to MES-based surfactant mixtures such as these and to corresponding mixtures with higher disalt contents up to and including pure disalts.

30 A preferred aqueous MES starting material are the reaction products of comparatively high water content from the sulfonation and subsequent aqueous/alkaline neutralization of the particular fatty acid methyl ester. The reaction products in question are generally mixtures of
35 corresponding MES types of different chain length with

preferably linear fatty acid residues in the C₁₂₋₁₈ rang mentioned. The water content of these MES crude products may be in the range from about 20 to 80% by weight and, more particularly, is in the range from about 30 to 60% by weight. It can be particularly convenient to use flowable and/or pumpable water-containing MES pastes.

Surfactant compounds based on alkyl glycosides and their production, particularly in the form of water-containing bleached pastes, are described in detail, for example, in International patent application WO 90/03977. Surface-active reaction products of this type are another example of the suitability of the process according to the invention for the production of dry surfactant-based granules. The process according to the invention may be used quite generally for working up water-containing preparations of surfactant compounds at least substantially solid at room temperature from the class of anionic, non-ionic, zwitterionic and/or cationic surfactants, corresponding surfactant compounds of high ecological compatibility preferably being selected.

Examples

Example 1

1.5 kg of an aqueous tallow fatty alcohol sulfate mixture containing 54% by weight tallow fatty alcohol sulfate, 5% by weight unsulfonated fatty alcohol and salts and also 41% by weight water (Sulfopon T 55, a product of Henkel KGaA) were granulated with 1.5 kg spray-dried hydrated sodium zeolite A for 1 minute at 24 m/s in a 10 liter Eirich mixer. The granules were then dried in a fluidized bed (Aeromatik) for 60 minutes at an air entry temperature of 70°C. Free-flowing granules containing 7.7% by weight water and having an apparent density of 603 g/l were obtained. The drying time could be shortened to 20

minutes and 10 minutes, respectively, by increasing the air entry temperature to 110°C and 150°C. The product had a tallow fatty alcohol sulfate content of 33.5% by weight and a water content below 1% by weight. Its apparent density was 650 ± 30 g/l, depending on the fine-particle and coarse-particle fraction.

Example 2

Quantities of 1.5 kg of the tallow-based fatty alcohol sulfate mixture (Sulfopon T 55) were granulated with 1.5 kg soda, 1.5 kg zeolite NaA and 3 kg crystalline layer silicate (SKS-6, a product of Hoechst) and dried as in Example 1.

500 g of the tallow fatty alcohol sulfate mixture were then applied to the granules formed in an Eirich mixer. The granules of increased anionic surfactant content were again dried in a fluidized bed (Aeromatik). This process could be repeated 7 times with soda as carrier, 4 times with zeolite NaA as carrier and 8 times with the layer silicate mentioned as carrier without the granules adhering to one another in the mixer or in the fluidized bed. The anionic surfactant content of the granules was 70% by weight based on soda, 57% by weight based on zeolite and 55% by weight based on the layer silicate. In no case was the water content of the granules more than 1% by weight. The apparent densities of the materials were respectively 610 g/l, 650 g/l and 660 g/l.

Example 3

By powdering the material (carrier soda) recycled 7 times with 100 g soda, the granules were prevented from sticking to one another during subsequent mixing. By powdering in this way and subsequently applying more surfactant paste, it was possible to obtain a shell-like structure of the granules.

Exempl 4

As in Example 1, the aqueous fatty alcohol sulfate paste was granulated with a mixture of soda and carboxymethyl cellulose (ratio 88:12) and dried. The granules strengthened by long-chain polymers were found to be more stable to abrasion than the comparison material of Example 1.

Example 5

1.5 kg of a water-containing paste of 53% by weight sodium monosalt of sulfotallow fatty acid methyl ester, 11% by weight disodium salt of sulfotallow fatty acid, 3% by weight unsulfonated components and salts and 33% by weight water (Texin ES68, a product of Henkel KGaA) were granulated with 1.5 kg soda for about 3 minutes at 36 m/s in a 10 liter Eirich mixer ("Sternwirbler"). The granules were then dried in a fluidized bed (Aeromatik) for 60 minutes at an air entry temperature of 70°C. Free-flowing granules containing 2.4% by weight water and having an apparent density of 721 g/l were obtained. The washing-active substance content (sulfotallow fatty acid methyl ester and disalt content) of the granules was 37.2% by weight for a disalt content of 6.5% by weight (disalt content increased by ester cleavage of the monosalt). Water contents of 1.2% by weight and 0.9% by weight for washing-active substance contents (WAS) of approx. 38% by weight and disalt contents of approx. 70% by weight were established after a drying time of only 20 minutes by increasing the air entry temperature to 110°C and 150°C, respectively. The granules had apparent densities of 620 g/l and 520 g/l.

After drying for 20 minutes at an air entry temperature of 70°C, a corresponding test with sodium sulfite as carrier material produced granules containing 0.8% by weight water for a washing-active substance content of 39% by weight, of which 7% by weight was disalt. These gran-

ul s had an apparent density of 664 g/l.

Example 6

5 As in Example 5, 1.5 kg of the water-containing sulfotallow fatty acid methyl ester paste was granulated with 1.5 kg soda in a mixer and dried. Another 250 g of the aqueous sulfotallow fatty acid methyl ester paste wer
10 then applied to the granules formed. The granules now accumulating with their increased anionic surfactant content were again dried in a fluidized bed. The end product had a WAS content of 44% by weight and an apparent density of 670 g/l for a water content of less than 1% by weight.

15 Example 7

1400 g of an aqueous C₁₂ alkylbenzene sulfonate paste (ABS paste, water content 40% by weight) were granulated as in Example 5 with 2200 g soda in an Eirich mixer and then dried for 20 minutes at an air entry temperature of 110°C.
20 Quantities of 250 g ABS paste were applied to the granules formed (24% by weight ABS, 9% by weight H₂O) in two steps. After each step, the granules produced in the Eirich mixer were dried in a fluidized bed for 40 minutes at 110°C. The end product contained 2.2% by weight water and approx. 32%
25 by weight ABS and had an apparent density of 631 g/l.

Example 8

In the same way as described in the preceding Examples, 1000 g of a 55% by weight C₁₂₋₁₄ alkyl glucoside
30 paste (APG paste) and 2000 g water were worked up in an Eirich mixer to form granules having an apparent density of 800 g/l. In another step, another 500 g APG paste were applied to the granules in the Eirich mixer and dried to form granules of increased surfactant content.

Exempl 9

3.0 kg of the water-containing sulfotallow fatty acid methyl ester paste (composition as in Example 5) were granulated with 1.5 kg sodium carbonate in a mixer with a high-speed blade (peripheral speed 24 m/s). The granules obtained had a WAS content of 41% by weight for a water content of 20% by weight and an apparent density of 537 g/l.

Example 10

3.0 kg of an aqueous tallow fatty alcohol sulfate mixture (composition as in Example 1) were granulated with 3.0 kg sodium carbonate as in Example 9. The granules obtained had an anionic surfactant content of 27.5% by weight for a water content of 20% by weight and an apparent density of 625 g/l.

Example 11

In a continuous mixer (Schugi, peripheral speed of the blades 31 m/s), 100 kg/h of a water-containing tallow fatty alcohol sulfate paste (composition as in Example 1) were sprayed onto 150 kg of a soda/zeolite mixture (1:1) at a temperature of 60°C. The granules obtained had an anionic surfactant content of 22% by weight and an apparent density of 400 g/l. The water content was reduced to below 2% by weight by subsequent fluidized-bed drying at 90°C; the anionic surfactant content was 28% by weight. The dried granules had an apparent density of 350 g/l.

Example 12

1 kg of the water-containing tallow fatty alcohol sulfate paste (Sulfofon T 55) were applied at 60°C to 2 kg of a mixture of sodium carbonate and zeolite powder in a ratio of 1:1 in a Lödige ploughshare mixer at a peripheral speed of the ploughshares of 4 m/s (peripheral speed of the

high-speed blades, so-called "choppers", variable between 10 and 21 m/s and preferably between 15 and 21 m/s). The granules formed had an anionic surfactant content of 18% by weight and an apparent density of 620 g/l. Granules having

5 anionic surfactant contents above 21% by weight were obtained by partial removal of water in the fluidized bed.

CLAIMS

1. A process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules by granulation of a mixture of a water-containing surfactant preparation and one or more water-soluble and/or water-insoluble solids, free-flowing granules containing at least 20% by weight surfactant being formed.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the free-flowing granules are dried in a fluidized bed, surfactant granules containing at least 20% by weight surfactants being formed.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that flowable and/or pumpable water-containing surfactant pastes having water contents of 20 to 80% by weight and preferably 30 to 50% by weight are converted into dried granules containing at least 25% by weight surfactant and preferably 30 to 75% by weight surfactant, based on the dried granules, drying preferably being carried out by fluidized-bed drying at temperatures of the gas phase below 200°C and preferably at temperatures in the range from 70 to 160°C.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that undried granules are mixed in any ratio with partly or completely dried granules.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that solids which are ingredients of detergents and cleaning preparations are used in the mixing and granulation stage, soda, alkali metal silicates or sodium sulfate being used as water-soluble solids and zeolite NaA, hydrotalcite or abrasive materials, such as crushed rock, or crystalline layer silicates being used as water-insoluble solids.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the mixing ratios between surfactants and solids to be used in the mixing and granulation stage are

adapted to the corresponding demand for the components in the detergents and cleaning preparations to be formulated.

5 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the granules, preferably the dried granules, are completely or partly recycled to the mixing and granulation stage where, after size reduction, they serve at least partly as solids for further mixing with a water-containing surfactant mixture.

10 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the granules are graded and the fine and coarse fractions removed are returned as solids to the mixing and granulation stage.

15 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that, to increase the hardness of the granules and, in particular, to increase their abrasion hardness, polymer compounds of the type typically used in detergents and cleaning preparations are used in the production of the granules.

20 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that water-containing surfactant preparations of surfactant compounds solid at room temperature from the class of anionic, nonionic, zwitterionic and/or cationic surfactants are used, corresponding surfactant compounds of high ecological compatibility preferably being selected.